



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 43 02 327 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 02 327.4
㉑ Anmeldetag: 28. 1. 93
㉒ Offenlegungstag: 4. 8. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 18/67
C 08 G 18/40
C 09 D 175/16
C 03 C 17/34
G 02 B 6/44
// C 08 J 3/28,3/24,
C 08 L 75:16

DE 43 02 327 A 1

㉔ Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

㉕ Erfinder:
Hintze-Brüning, Horst, Dr., 4400 Münster, DE; Lobert,
Martin, Dr., 4500 Osnabrück, DE

㉖ Strahlenhärtbare Oligomere sowie flüssige, strahlenhärtbare Überzugsmasse für die Beschichtung von Glasoberflächen

㉗ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenhärtbare Oligomere, die herstellbar sind aus Polyethertriolen bzw. -triaminen a, Polyetherdiolen bzw. -diaminen b, OH-funktionellen Acrylatmonomeren c und Diisocyanaten d, wobei das Molverhältnis von a zu b zwischen 0,1 bis 1,1, das Molverhältnis von c zu a zwischen 2,0 und 10 und das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen von d zu den Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Summe von a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Oligomere mindestens eine Verbindung mit 3 bis 4 Aminogruppen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10000 und/oder mindestens eine Verbindung mit 2 Aminogruppen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10000 eingesetzt worden ist und daß die oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 Mol/kg aufweisen.

DE 43 02 327 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenhärtbare Oligomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Endgruppen sowie mehreren Harnstoff- und ggf. Urethangruppen pro Molekül, die herstellbar sind aus

- a) mindestens einer hydroxy- und/oder aminofunktionellen Verbindung mit einer Funktionalität zwischen 3 und 4
- b) mindestens einer Verbindung mit 2 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen pro Molekül,
- c) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom pro Molekül und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 116 und 1000 und
- d) mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat,

wobei die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt werden, daß

- 1.) das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1 liegt,
- 2.) das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2 : 1 und 10 : 1 liegt und
- 3.) das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den Amino- und ggf. Hydroxylgruppen der Summe der Komponenten a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem strahlenhärtbare Überzugsmassen, die diese strahlenhärtbaren Oligomere enthalten sowie Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere optische Glasfasern, bei denen diese Überzugsmassen eingesetzt werden.

Optische Glasfasern haben eine ständig wachsende Bedeutung auf dem Gebiet der Kommunikation als Lichtwellenleiterfasern erlangt. Für diesen Anwendungszweck ist es unbedingt erforderlich, die Glasoberfläche vor Feuchtigkeit und Abnutzungserscheinungen zu schützen. Die Glasfasern werde daher direkt im Anschluß an ihre Herstellung mit mindestens einer schützenden Lackschicht versehen.

So ist es beispielsweise aus der EP-B-114 982 bekannt, Glasfasern zunächst mit einer elastischen, aber wenig harten und wenig zähen Pufferschicht (Grundierung) auf der Basis von linearen Urethanacrylaten zu versehen und danach einen strahlenhärtbaren Decklack ebenfalls auf der Basis von linearen Urethanacrylaten zu applizieren, der eine hohe Härte und Zähigkeit aufweist. Der zweischichtige Aufbau soll einen guten Schutz der Glasfasern bei mechanischer Beanspruchung auch bei tiefen Temperaturen gewährleisten. Beschichtungen auf der Basis von linearen Urethanacrylaten weisen aber den Nachteil auf, daß die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen, insbesondere die Elastizität, noch verbesserungsbedürftig sind.

Weiterhin sind auch aus der EP-A-223 086 strahlenhärtbare Überzugsmittel für die Beschichtung von optischen Glasfasern bekannt. Diese Überzugsmittel enthalten als Bindemittel strahlenhärtbare Oligomere, die herstellbar sind aus Polyethertriolen bzw. -triaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 4000, Polyetherdiolen bzw. -diaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 4000, OH-funktionellen Acrylatmonomeren und Diisocyanaten, wobei das zur Herstellung der Oligomeren eingesetzte Molverhältnis von Triol bzw. Triamin zu Diol bzw. Diamin zwischen 2,5 : 1 und 20 : 1 liegt.

Diese in der EP-A-223 086 beschriebenen strahlenhärtbaren Überzugsmittel werden entweder als Decklack oder als Einschichtlackierung eingesetzt. Als Grundierung sind sie dagegen aufgrund eines zu hohen E-Modul-Wertes der ausgehärteten Beschichtungen nicht geeignet.

Strahlenhärtbare Überzugsmassen für die Beschichtung von optischen Glasfasern sind auch in der EP-A-209 641 beschrieben. Diese Überzugsmassen enthalten als Bindemittel ein Polyurethanoligomer mit Acrylatendgruppen, das auf einem polyfunktionellen Kern basiert. Diese Überzugsmassen können sowohl als Grundierung als auch als Decklack eingesetzt werden. Auch eine einschichtige Verarbeitung ist möglich.

Aus der internationalen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer WO 92/04391 sind strahlenhärtbare Überzugsmittel für die Beschichtung von optischen Glasfasern bekannt, die als Bindemittel strahlenhärtbare Oligomere gemäß Oberbegriff des Hauptanspruchs enthalten. Diese Beschichtungsmittel werden aufgrund des niedrigen E-Modulwertes insbesondere als Grundierungen für Glasfasern eingesetzt. Seitens der Hersteller von optischen Glasfasern besteht jedoch die Forderung, die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen weiter zu verbessern. Insbesondere sollte die Pufferwirkung der Beschichtungen weiter optimiert werden, und die Puffereigenschaften sollten über einen breiten Temperaturbereich möglichst gleich bleiben. Dabei sollte die Reaktivität der Beschichtungsmittel nicht verschlechtert werden und eine leichte Montage der beschichteten Glasfasern gewährleistet sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, strahlenhärtbare Überzugsmassen für die Beschichtung von Glasoberflächen, insbesondere von optischen Glasfasern, zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Überzugsmassen zu Beschichtungen mit verbesserten Eigenschaften führen. Insbesondere sollten die ausgehärteten Beschichtungen eine verbesserte Pufferwirkung durch niedrigere E-Modulwerte bei höheren Reißdehnungswerten zeigen, wobei die Puffereigenschaften über einen möglichst großen Temperaturbereich in etwa gleich bleiben sollten. Dies bedeutet, daß sich die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung mit sinkender Temperatur nur möglichst wenig verschlechtern sollten. Insbesondere sollte der E-Modul-Wert mit sinkender Temperatur nur möglichst geringfügig ansteigen. Dabei sollten die Überzugsmassen möglichst schnell aushärten. Außerdem sollten die Überzugsmittel eine verbesserte Montage der beschichteten Glasfasern ermöglichen. Insbesondere an den Verbindungsstellen verschiedener Glasfasern ist es daher erforderlich, daß die Beschichtungen eine verringerte Haftung auf der Glasfaser aufweisen, um so in dem Verbindungsbereich leicht entfernbar zu sein. Andererseits sollte sich aber die Haftung der Beschichtung auf der Glasfaser bei Feuchtigkeitsbelastung nicht zu stark verschlechtern, um zu gewährleisten, daß bei Alterung der optischen Faser

keine Enthaftung durch Feuchtigkeitsbelastung eintritt.

Die Aufgabe wird überraschenderweise durch strahlenhärtbare Oligomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Endgruppen sowie mehreren Harnstoff- und ggf. Urethangruppen pro Molekül gelöst, die herstellbar sind aus

- a) mindestens einer hydroxy- und/oder aminofunktionellen Verbindung mit einer Funktionalität zwischen 3 und 4
- b) mindestens einer Verbindung mit 2 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen pro Molekül,
- c) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom pro Molekül mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 116 und 1000 und
- d) mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat,

wobei die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt werden, daß

1. das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8 liegt,
2. das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2,0 : 1 und 10 : 1, bevorzugt zwischen 2,5 und 10 liegt und
3. das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den Amino- und ggf. Hydroxylgruppen der Summe der Komponenten a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt.

Die strahlenhärtbaren Oligomere sind dadurch gekennzeichnet, daß

1. als Komponente a mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung a₁ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000 und/oder mindestens eine amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung a₂ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000 eingesetzt worden ist,
2. als Komponente b mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung b₁ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000 und/oder mindestens eine amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung b₂ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 bis 4000 eingesetzt worden ist,
3. die Oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 mol/kg aufweisen und
4. zur Herstellung der Oligomere mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung a₁ und/oder b₁ eingesetzt worden ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem strahlenhärtbare Überzugsmassen, die diese strahlenhärtbaren Oligomere enthalten, sowie Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere von optischen Glasfasern, bei denen diese Überzugsmassen eingesetzt werden.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß strahlenhärtbare Überzugsmassen auf der Basis der erfindungsgemäßen Oligomere zu Beschichtungen mit einer gegenüber herkömmlichen Beschichtungen verbesserten Pufferwirkung, d. h. niedrigeren E-Modulwerten bei gleichzeitig höheren Reißdehnungswerten, führen. Vorteilhaft ist außerdem die gute Pufferwirkung der Beschichtungen auch bei tiefen Temperaturen, da so das Problem der sogenannten Mikrobiegungen gelöst wird. Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen durch gute mechanische Eigenschaften, wie z. B. dem Anwendungszweck angepaßte Zugfestigkeit und Dehnung sowie durch eine verringerte Haftung der Beschichtungen auf der Glasfaser, die eine verbesserte Montage der beschichteten Glasfasern ermöglicht, aus. Die Haftung der Beschichtung verschlechtert sich dabei nach Feuchtigkeitsbelastung nicht zu stark, so daß gewährleistet ist, daß bei Alterung der optischen Faser keine Enthaftung durch Feuchtigkeitsbelastung eintritt. Schließlich härten die erfindungsgemäßen Überzugsmittel rasch aus.

Im folgenden werden nun zunächst die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Oligomere näher erläutert:

Es ist erfindungswesentlich, daß zur Herstellung der Oligomere aminogruppenhaltige Verbindungen a₁ mit einer Funktionalität von 3 bis 4 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000, bevorzugt von mehr als 4000 bis 6000, und/oder difunktionelle, aminogruppenhaltige Verbindungen b₁ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000, bevorzugt von mehr als 4000 bis 6000, eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Komponente a₁ und/oder Komponente b₁ Verbindungen mit sekundären Aminogruppen, insbesondere Polyether mit endständigen, sekundären Aminogruppen, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Komponente a₁ polyalkoxylierte Triole mit endständigen, sekundären Aminogruppen eingesetzt. Beispiele für als Komponente a₁ geeignete Verbindungen mit primären Aminogruppen sind die aus polyalkoxylierten Triolen abgeleiteten aminofunktionellen Verbindungen, beispielsweise die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco im Handel erhältlichen Produkte, wie z. B. JEFFAMIN® T 5000.

Die als Komponente a₁ eingesetzten sekundären Amine sind beispielsweise herstellbar durch Umsetzung der entsprechenden, primäre Aminogruppen enthaltenden Polyether mit aliphatischen Ketonen, wie insbesondere Methylisobutylketon und anschließende Hydrierung des entstandenen Ketamins. Für diese Umsetzung geeignete, primäre Aminogruppen enthaltende Polyether sind beispielsweise die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco erhältlichen Produkte, wie JEFFAMIN® T 5000.

Als Komponente a₁ geeignet sind ferner die im Handel unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, wie z. B. NOVAMIN® N 60.

Als Komponente b₁ werden beispielsweise die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco erhältlichen

aminofunktionellen, von polyalkoxylierten Diolen abgeleiteten Verbindungen, wie z. B. JEFFAMIN® D 4000, eingesetzt. Die als Komponente b₁ eingesetzten sekundären Amine sind analog zu den Verbindungen a₁ herstellbar durch Umsetzung der entsprechenden, primäre Aminogruppen enthaltenden Polyether mit aliphatischen Ketonen, wie insbesondere Methylisobutylketon, und anschließende Hydrierung des entstandenen Ketamins. Für diese Umsetzung geeignete, primäre Aminogruppen enthaltende Polyether sind z. B. die unter b₁ aufgeführten JEFFAMIN® Typen.

Als Komponente b₁ geeignet sind ferner die im Handel unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, wie z. B. NOVAMIN® N 50.

Besonders bevorzugt werden als Komponente b₁ polyalkoxylierte Diole mit endständigen, sekundären Aminogruppen eingesetzt.

Ferner können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomere ggf. noch amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen a₂ mit einer Funktionalität von 3 bis 4, bevorzugt 3, und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt 750 bis 2000, eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen a₂ sind polyoxyalkylierte Triole, wie z. B. ethoxylierte und propoxylierte Triole, bevorzugt ethoxylierte Triole, besonders bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer gleich 1000. Als Triole werden beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Geeignet sind als Komponente a₂ auch die entsprechenden aminofunktionellen Verbindungen, wie z. B. die aus polyalkoxylierten Triolen abgeleiteten aminofunktionellen Verbindungen. Beispiele sind die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco erhältlichen Produkte, z. B. JEFFAMIN® T 403 und T 3000 sowie die unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, z. B. NOVAMIN® N 30.

Die aminofunktionellen Verbindungen a₂ können dabei sowohl primäre als auch sekundäre Aminogruppen enthalten. Daneben sind auch Verbindungen geeignet, die sowohl Amino- als auch Hydroxylgruppen enthalten.

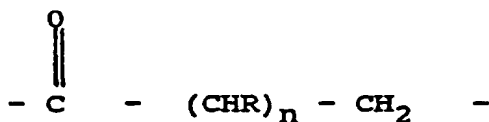
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomere können ggf. noch amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen b₂, die pro Molekül zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthalten, eingesetzt werden.

Diese Verbindungen b₂ weisen zahlenmittlere Molekulargewichte von 200 bis 4000, bevorzugt 600 bis 2000, auf.

Beispiele für geeignete amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen b₂ sind Polyoxyalkylenglykole und Polyoxalkylendiamine, wobei Alkylengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bevorzugt sind. So sind beispielsweise Polyoxethylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000, 1500, 2000 oder 2500 sowie Polyoxpropylenglykole mit den entsprechenden Molekulargewichten und Polytetramethylenglykole geeignet. Auch polyethoxylierte und polypropoxylierte Diole können eingesetzt werden, wie z. B. die ethoxylierten bzw. propoxylierten Derivate von Butandiol, Hexandiol usw. Einsetzbar sind weiterhin auch Polyesterdirole, die z. B. herstellbar sind durch Umsetzung von den bereits genannten Glykolen mit Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, wie z. B. Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelain-, Sebazin- und Glutarsäure und/oder deren alkylsubstituierte Derivate. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit sie existieren, verwendet werden.

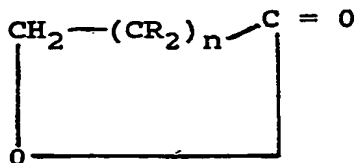
Einsetzbar sind auch Polycaprolactondiole. Diese Produkte enthält man beispielsweise durch Umsetzung eines ε-Caprolactons mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.

Die Polylactondiole, die man durch diese Umsetzung erhält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxylrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome der Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben. Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterdiol bevorzugten Lactone sind die Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton ist das substituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden. Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten aliphatischen Diolen sind die bereits oben für die Umsetzung mit den Carbonsäuren aufgeführten Diol.

Selbstverständlich können als Komponente b_2 auch die entsprechenden Diamine sowie Verbindungen mit einer OH- und einer Aminogruppe eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Verbindungen sind die unter dem Namen JEFFAMIN® D 230, D 400, D 2000, ED 600, ED 900, ED 2001, ED 4000, BUD 2000 und C 346 der Firma Texaco erhältlichen Produkte sowie die unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, wie z. B. NOVAMIN® N 10, N 20 und N 40.

Bevorzugt wird als Komponente b_2 eine Mischung aus

- b_{21}) 0 bis 90 Mol-% mindestens eines Polyetherdiols und
- b_{22}) 10 bis 100 Mol-% mindestens eines modifizierten Polyetherdiols aus
- α) mindestens einem Polyetherdiol
- β) mindestens einer aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure und
- γ) mindestens einer aliphatischen, gesättigten Verbindung mit einer Epoxidgruppe und mit 8 bis 21 C-Atomen pro Molekül,

eingesetzt, wobei die Summe der Anteile der Komponenten b_{21} und b_{22} sowie die Summe der Anteile der Komponenten α bis γ jeweils 100 Mol-% beträgt.

Zur Herstellung der modifizierten Polyetherdiol nach den üblichen Methoden werden die Komponenten α bis γ in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente α zu den Carboxylgruppen der Komponente β zwischen 0,45 und 0,55, bevorzugt 0,5, liegt und daß das Äquivalentverhältnis der Epoxidgruppen der Komponente γ zu den Carboxylgruppen der Komponente β zwischen 0,45 und 0,55, bevorzugt 0,5, liegt.

Beispiele für geeignete Polyetherdiol b_{21} und α sind die bereits aufgeführten Polyoxialkylenglykole, wobei die Alkylengruppen 1 bis 6 C-Atome aufweisen. Bevorzugt werden dabei als Komponente b_{21} Polyoxipropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 2000 eingesetzt. Als Komponente α werden bevorzugt Polyoxybutylenglykole (Poly-THF) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht > 1000 eingesetzt.

Als Komponente β werden bevorzugt aliphatische sowie cycloaliphatische Dicarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen pro Molekül eingesetzt, wie z. B. Hexahydrophthalsäure. Als Komponente γ geeignet sind beispielsweise epoxidierte, monoolefinisch ungesättigte Fettsäuren und/oder Polybutadiene.

Bevorzugt werden als Komponente γ Glycidylester verzweigter Monocarbonsäuren, wie z. B. der Glycidylester der Versätsäure, eingesetzt.

Die Verbindungen a_1 , a_2 , b_1 und b_2 werden bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Molverhältnis der Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der Komponenten a_2 und b_2 zu den Aminogruppen der Komponenten a_1 und b_1 zwischen 0 und 10, bevorzugt zwischen 0,1 und 3, liegt.

Zur Einführung der ethylenisch ungesättigten Gruppen in das Polyurethan-Oligomer werden monoethylenisch ungesättigte Verbindungen mit einer Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 116 bis 1000, bevorzugt 116 bis 400, aufweisen. Als Beispiele für geeignete Komponenten c seien z. B. Hydroxialkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat, sowie die entsprechenden Hydroxyalkylester der Methacryl-, Fumar-, Malein-, Itacon-, Croton- und Isocrotonsäure genannt, wobei allerdings die Hydroxyalkylester der Acrylsäure bevorzugt sind.

Weiterhin als Komponente c geeignet sind Addukte aus Caprolacton und einem der oben genannten Hydroxyalkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren. Bevorzugt werden Addukte der Hydroxyalkylester der Acrylsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 1000 eingesetzt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomere als Komponente d geeignet sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexandiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) und Isophorondiisocyanat, Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- und Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat sowie die in der EP-A-204 161, Spalte 4, Zeilen 42 bis 49 beschriebenen, von Dimerfettsäuren abgeleiteten Diisocyanate.

Bevorzugt eingesetzt werden Isophorondiisocyanat und Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat.

Die Komponenten a bis d werden zur Herstellung der Oligomere in solchen Mengen eingesetzt werden, daß

1. das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8, liegt,
2. das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2,0 : 1 und 10 : 1, bevorzugt zwischen 2,5 und 10, liegt und
3. das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den aktiven Wasserstoffatomen aus den Komponenten a plus b plus c zwischen 0,9 und 1,0 liegt.

Die erfindungsgemäßen Oligomere können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, zunächst das Diisocyanat d mit den Kettenverlängerungsmitteln a und b umzusetzen und

anschließend die restlichen freien Isocyanatgruppen mit der ethylenisch ungesättigten Verbindung c umzusetzen.

Außerdem ist es möglich, die Oligomere herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen der Komponente d mit der ethylenisch ungesättigten Verbindung c umgesetzt wird und indem anschließend die restlichen freien Isocyanatgruppen mit den Kettenverlängerungsmitteln a und b umgesetzt werden.

Weiterhin ist es möglich, die Polyurethan-Oligomere nach den in der EP-A-223 086 auf Seite 5 beschriebenen Verfahren herzustellen.

Bevorzugt werden die Polyurethan-Oligomere mittels eines zweistufigen Verfahrens hergestellt, indem zunächst die stöchiometrische Polyaddition der Komponenten a bis d solange durchgeführt wird, bis mehr als 85% der NCO-Gruppen der Komponente d abreagiert haben. In diesem ersten Verfahrensschritt werden die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente d zu den aktiven Wasserstoffatomen der Komponenten a bis c 1 : 1 beträgt.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird dann der Rest der übrigen Komponenten (entsprechend dem gewünschten NCO : OH-Verhältnis) zugesetzt und die Reaktion bis zu einem Umsatz der NCO-Gruppen > 99% fortgeführt. Bevorzugt wird in diesem zweiten Verfahrensschritt weitere Komponente c zugesetzt und durch die Zugabe dieser Komponente c das gewünschte NCO : OH-Äquivalentverhältnis eingestellt. In diesem bevorzugten zweistufigen Verfahren wird bevorzugt als Komponente c ein Addukt aus Hydroxyethylacrylat und Caprolacton mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≤ 300 eingesetzt.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Urethan-Oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 mol/kg, bevorzugt 0,3 bis 0,44 mol/kg, aufweisen. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Urethan-Oligomere üblicherweise zahlenmittlere Molekulargewichte von 2000 bis 20 000, bevorzugt 3500 bis 16 000 (gemessen mit GPC gegen Polystyrolstandard), gewichtsmittlere Molekulargewichte von 8000 bis 100 000; bevorzugt 10 000 bis 40 000 (gemessen mit GPC gegen Polystyrolstandard) und eine Funktionalität von 2 bis 4, bevorzugt 2,5 bis 3,0, jeweils pro statistischem Durchschnittspolymermolekül, auf.

Die erfindungsgemäßen Oligomere werden als filmbildende Komponente A in strahlenhärtbaren Überzugsmassen eingesetzt. Üblicherweise enthalten die Überzugsmassen 10 bis 78 Gew.-%, bevorzugt mindestens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 63 bis 73 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, dieser erfindungsgemäßen Oligomere.

Als weiteren Bestandteil können die Überzugsmassen 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Oligomers B enthalten. Neben ungesättigten Polyestern, Polyesteracrylaten und Acrylatcopolymerisaten werden vor allem Urethanacrylat-Oligomere, ausgenommen die als Komponente A eingesetzten Urethanacrylat-Oligomere, eingesetzt. Durch die Art und Menge dieser Komponente B können die Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung gezielt gesteuert werden. Je höher der Anteil dieser Komponente B ist, desto höher ist im allgemeinen der E-Modul-Wert der ausgehärteten Beschichtung. Die Komponente B wird den Überzugsmassen daher vor allem dann zugesetzt, wenn die Überzugsmassen als Decklack eingesetzt werden. Der Einfluß dieser Komponente B auf die Eigenschaften der resultierenden Beschichtung ist dem Fachmann aber bekannt. Die jeweils günstigste Einsatzmenge kann daher leicht anhand weniger Routineversuche ermittelt werden. Diese als Komponente B eingesetzten ethylenisch ungesättigten Polyurethane sind bekannt. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und anschließender Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure werden dabei so gewählt, daß

1. das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt 2 : 1, liegt und
2. die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethane B herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester ungesättigter Carbonsäuren so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der reaktiven Gruppe des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt 2 : 1, liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.

Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethane sind bekannt (vgl. beispielsweise EP-A-294 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Für die Herstellung dieser Urethanacrylat-Oligomere B geeignete Verbindungen sind die bereits bei der Herstellung der Komponente A eingesetzten Verbindungen sowie außerdem die in der DE-OS 38 40 644 genannten Verbindungen.

Insbesondere beim Einsatz der erfindungsgemäßen Überzugsmassen als Decklack werden zur Herstellung der Urethanacrylat-Oligomere bevorzugt aromatische Aufbaukomponenten eingesetzt. Besonders bevorzugt werden in diesem Fall 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat als Isocyanatkomponente sowie aromatische Polyesterpolyole auf der Basis Phthalsäure und Isophthalsäure und/oder Polypropylenglykol, Ethylenglykol und Diethylenglykol als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt.

Als weiteren Bestandteil enthalten die strahlenhärtbaren Überzugsmassen noch mindestens eine ethylenisch ungesättigte monomere und/oder oligomere Verbindung C, üblicherweise in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 22 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse.

Durch den Zusatz dieser ethylenisch ungesättigten Verbindung C werden die Viskosität und die Aushärtegeschwindigkeit der Überzugsmassen sowie die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtung gesteuert, wie dies dem Fachmann geläufig ist und beispielsweise in der EP-A-223 086 beschrieben ist und auf die wegen weiterer Einzelheiten verwiesen wird.

Als Beispiele für Monomere, die eingesetzt werden können, seien Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxiethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat genannt. Geeignet sind außerdem Di- und Polyacrylate, wie z. B. Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropandi- und -triacrylat, Pentaerythrittri- und -tetraacrylat, die analogen Acrylsäureester von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und propoxylierten, Polyolen, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 266 bis 1014, sowie die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyldiacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist.

Geeignet sind auch Mischungen der gerade beschriebenen Monomeren. Bevorzugt werden Phenoxiethylacrylat, Hexandioldiacrylat, N-Vinylcaprolactam und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Der in den erfindungsgemäßen Überzugsmassen üblicherweise in einer Menge von 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, eingesetzte Photoinitiator variiert mit der zur Härtung der Beschichtungsmittel eingesetzten Strahlung (UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, sichtbares Licht). Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Überzugsmassen mittels UV-Strahlung gehärtet. In diesem Fall werden üblicherweise Photoinitiatoren auf Ketonbasis eingesetzt, beispielsweise, Acetophenon, Benzophenon, α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon, Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Hydroxypropylphenylketon, m-Chloroacetophenon, Propiophenon, Benzoin, Benzil, Benzildimethylketal, Anthrachinon, Thioxanthon und Thioxanthon-Derivate und Triphenylphosphin u. a. sowie Mischungen verschiedener Photoinitiatoren.

Außerdem können die Überzugsmassen ggf. noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Diese werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, eingesetzt. Beispiele für derartige Stoffe sind Verlaufsmittel und Weichmacher.

Die Überzugsmassen können mittels bekannter Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln oder Streichen, auf das Substrat aufgebracht werden.

Die Härtung der Lackfilme erfolgt mittels Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Die Überzugsmassen eignen sich zur Beschichtung verschiedener Substrate, beispielsweise Glas-, Holz-, Metall- und Kunststoffoberflächen. Insbesondere werden sie aber zur Beschichtung von Glasoberflächen, besonders bevorzugt von optischen Glasfasern, eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Beschichten einer Glasoberfläche, bei dem eine strahlenhärtbare Überzugsmasse aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als strahlenhärtbare Überzugsmasse die erfindungsgemäßen Überzugsmassen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet für die Beschichtung von optischen Glasfasern. Die erfindungsgemäßen Überzugsmassen können dabei insbesondere als Grundierung, ggf. aber auch als Decklack einer Zweischichtlackierung auf die Glasfasern aufgebracht werden. Bei der Verwendung der Überzugsmassen als Grundierung weisen die ausgehärteten Beschichtungen üblicherweise einen E-Modul-Wert (bei 2,5% Dehnung und Raumtemperatur) von weniger als 10 MPa auf.

Bei der Verwendung der Überzugsmassen als Decklack weisen die ausgehärteten Beschichtungen üblicherweise einen E-Modul-Wert (bei 2,5% Dehnung und Raumtemperatur) von 500 bis 1000 MPa auf.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Herstellung eines modifizierten Polyetherdiols

In einem mit Rührer, Inertgaseinleitung und Thermofühler ausgestatteten Kessel werden 51,1 Teile Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 und einer OH-Zahl von 118 mg KOH/g und 19,1 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid auf 120°C erwärmt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von 102 mg KOH/g erreicht ist. Dann werden 0,02% Chromoctoat, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus Poly-THF, Hexahydrophthalsäure und Glycidylester der Versätsäure und 29,7 Teile des

Glycidylesters der Versäure mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 266 zugegeben. Die Mischung wird so lange auf 120°C erwärmt, bis das Reaktionsprodukt ein Epoxidäquivalentgewicht > 20 000, eine Säurezahl von 4 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 60 mg KOH/g aufweist.

Das modifizierte Polyetherdiol weist ein mittleres Molgewicht $M_n = 1860$ (berechnet aus der OH-Zahl), ein mittels GPC bestimmtes $M_n \approx 1500$ und ein $M_w/M_n = 1,67$ auf. Die Viskosität einer 80%igen Lösung in Butylacetat beträgt 3,8 dPa·s (gemessen bei 23°C mit dem Platte/Kegel-Viskosimeter).

Vergleichsbeispiel 1

Wie in dem Beispiel 1 der internationalen Patentanmeldung WO 92/04 391 beschrieben, werden in einem mit Rührer, Zulaufeinrichtungen, Thermofühler und Lufteinleitung versehenen Kessel 0,35 mol eines handelsüblichen, ethoxylierten Trimethylolpropans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1014, 0,65 mol handelsübliches Polyoxypyrolenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600, 0,65 mol des oben beschriebenen modifizierten Polyetherdiols, 1,75 mol Hydroxyethylacrylat, 0,05% Dibutylzinndilaurat (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d), 0,1% 2,6-Ditert-butylcresol (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d) und 30 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Danach werden im Laufe von 2,5 h 2,70 mole Isophorondiisocyanat bei 50°C zudosiert. Danach wird mit Phenoxyethylacrylat auf einen theoretischen Festkörper von 90% (Summe der Komponenten a bis d) verdünnt und die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1% erreicht ist. Dann werden 0,05% Dibutylzinndilaurat und 0,51 mole eines handelsüblichen Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomers mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 344 (Handelsprodukt TONE M 100 der Firma Union Carbide) bei einer Temperatur von 80°C zugegeben und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von < 0,1% erreicht ist. Das so erhaltene Oligomer weist einen Doppelbindungsgehalt von 0,6 mol/kg und eine Funktionalität von 2,5 auf.

Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 4,9 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter).

Aus 66,8 Teilen des oben beschriebenen Urethan-Oligomers 1, 29,3 Teilen Phenoxyethylacrylat und 3,9 Teilen α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon wird durch Mischen eine strahlenhärtbare Überzugsmasse 1 hergestellt. Gut gereinigte (vor allem fettfreie) Glasplatten (Breite \times Länge = 98 \times 161 mm) werden am Rand mit Tesakrepp®-Klebeband Nr. 4432 (Breite 19 mm) abgeklebt und die Überzugsmasse 1 aufgerakelt (Trockenfilmdicke 180 μ m).

Die Aushärtung erfolgt mit Hilfe einer UV-Bestrahlungsanlage, ausgerüstet mit zwei Hg-Mitteldruckstrahlern von je 80 W/cm Lampenleistung, bei einer Bandgeschwindigkeit von 14 m/Minute, in 1 Durchlauf bei Vollastbetrieb.

Die eingestrahelte Dosis beträgt hierbei 0,15 J/cm² (gemessen mit dem Dosimeter UVICURE, System EIT der Firma Eltosch).

Die Ergebnisse der E-Modul-Bestimmung bei 0,5 und 2,5 % Dehnung (entsprechend der Norm DIN 53 455) sowie die Ergebnisse der Reißdehnungs-Prüfung sind in Tabelle 3 dargestellt. Außerdem sind in Tabelle 3 die Glasübergangstemperatur (gemessen mit Hilfe der DMTA = Dynamisch-Mechanisch-Themische Analyse) und die Ergebnisse der Haftungsprüfung vor und nach Feuchtigkeitsbelastung dargestellt. Die Haftungsprüfung erfolgte dabei entsprechend der DIN-Norm 53 289.

Beispiel 1

In dem im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Kessel werden 1,3 mol des oben beschriebenen modifizierten Polyetherdiols, 1,75 mol Hydroxyethylacrylat und 0,51 mol eines handelsüblichen Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomers mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 344 (Handelsprodukt TONE M 100 der Firma Union Carbide) mit 0,05% Dibutylzinndilaurat (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d), 0,1% 2,6-Ditert-butylcresol (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d) und 50 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c, d) unter einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff/Luft = 3/1) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Danach werden 2,70 mol Isophorondiisocyanat im Laufe von 2,5 h zudosiert und die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1,5% erreicht ist. Dann wird auf 80°C aufgeheizt und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 0,9% (theoretisch 0,82%) erreicht ist. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Produkts in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 3,6 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Dann werden bei einer Temperatur von 60°C 0,35 mol eines handelsüblichen propoxylierten Glycerins mit durchschnittlich 3 sekundären Aminogruppen pro Molekül (zahlenmittleres Molekulargewicht 5250, Aminoäquivalentgewicht 2220 g, Gehalt an primären Aminogruppen < 0,02 mmol/g, Handelsprodukt NOVAMIN® N60 der Firma Condea Chemie GmbH) so zudosiert, daß die Temperatur 65°C nicht überschreitet. Die Temperatur wird solange bei 60°C gehalten, bis (ggf. mit < 10% der Ausgangsmenge Polyethertriamin auf NCO-Gehalt < 0,1% einstellen) der NCO-Gehalt < 0,1% beträgt. Das so erhaltene Oligomer weist einen Doppelbindungsgehalt von 0,42 mol Doppelbindungen/kg Oligomer und eine Funktionalität von 2,5 (mittlere Anzahl C = C/Molekül) auf. Eine 40%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 4,1 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter).

Analog zum Vergleichsbeispiel 1 wird aus 66,8 Teilen des oben beschriebenen Urethanacrylat-Oligomers 2, 29,3 Teilen Phenoxyethylacrylat und 3,9 Teilen α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon durch Mischen eine strah-

lenhärtbare Überzugsmasse 2 hergestellt. Die Applikation und Härtung der Überzugsmasse 2 erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 2

Es wurde analog zu Beispiel 1 ein strahlenhärtbares Oligomer 3 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, daß statt 0,35 mol des NOVAMIN® N 60 nun 0,35 mol eines handelsüblichen, propoxylierten Glycerins mit durchschnittlich 3 primären Aminogruppen pro Molekül ($M_n = 5000$, Aminäquivalentgewicht 1890 g, Handelsprodukt JEFFAMIN® T 5000 der Firma Texaco) eingesetzt wurden. Nach der Zugabe des Isophorondiisocyanats wurde dabei die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1,8% erreicht wurde. Danach wurde ebenfalls auf 80°C aufgeheizt und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 0,9% erreicht wurde. Eine 40-%ige Lösung des so erhaltenen Zwischenproduktes weist eine Viskosität von 2,9 dPa·s auf, gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter unter Verwendung von Phenoxethylacrylat als Lösemittel. Die Umsetzung mit dem Amin erfolgt analog zu Beispiel 1. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers 3 in Phenoxethylacrylat weist eine Viskosität von 5,1 dPa·s auf (23°C, Platte-Kegel-Viskosimeter). Die Herstellung, Applikation und Härtung der Überzugsmasse 3 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde analog zu Beispiel 1 ein strahlenhärtbares Oligomer 4 hergestellt mit dem Unterschied, daß statt 0,35 mol des Polyethertriamins mit sekundären Aminogruppen (NOVAMIN® N 60) im Vergleichsbeispiel 2 0,35 mol eines handelsüblichen, propoxylierten Glycerins mit durchschnittlich 3 primären Aminogruppen pro Molekül mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 3000 (Aminäquivalentgewicht 1060 g, Handelsprodukt JEFFAMIN® T 3000 der Firma Texaco) eingesetzt wurden. Nach der Zugabe des Isophorondiisocyanats wurde dabei die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 2,2% erreicht wurde. Danach wurde ebenfalls auf 80°C aufgeheizt und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 0,9% erreicht wurde. Eine 40-%ige Lösung des so erhaltenen Zwischenproduktes des Vergleichsbeispiels 2 weist eine Viskosität von 2,7 dPa·s auf, gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter unter Verwendung von Phenoxethylacrylat als Lösemittel. Die Umsetzung mit dem Amin erfolgt analog zu Beispiel 1.

Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxethylacrylat weist eine Viskosität von 4,6 dPa·s auf, gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter. Die Herstellung, Applikation und Härtung der strahlenhärtbaren Überzugsmasse 4 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 3

In dem in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Kessel werden 0,65 mol des oben beschriebenen modifizierten Polyetherdiols, 0,35 mol eines handelsüblichen, ethoxylierten Trimethylolpropan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000, 1,75 mol Hydroxyethylacrylat und 0,51 mol eines handelsüblichen Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomers mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 344 (Handelsprodukt TONE M 100 der Firma Union Carbide) mit 0,05% Dibutylzinndilaurat (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a, b, c und d), 0,1% 2,6-Di-tert.-butylcresol (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a, b, c und d) und 50 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a, b, c und d) unter einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff/Luft = 3/1) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Danach werden 2,70 mol Isophorondiisocyanat im Laufe von 2,5 h zudosiert und die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1,5% erreicht ist. Eine 50-%ige Lösung des so erhaltenen Zwischenproduktes in Phenoxethylacrylat weist eine Viskosität von 6,7 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Dann werden bei einer Temperatur von 60°C 0,65 mole eines handelsüblichen, Propoxylierten Glycerins mit durchschnittlich 2 sekundären Aminogruppen pro Molekül (zahlenmittleres Molekulargewicht 4150, Aminäquivalentgewicht 2350 g, Gehalt an primären Aminogruppen < 0,02 mmol/g, Handelsprodukt NOVAMIN® N 50 der Firma Condea Chemie GmbH) so zudosiert, daß die Temperatur 65°C nicht überschreitet. Die Temperatur wird so lange bei 60°C gehalten, bis (ggf. mit < 10% der Ausgangsmenge Polyetherdiamin auf NCO-Gehalt < 0,1% einstellen) der NCO-Gehalt < 0,1% beträgt. Das so erhaltene Oligomer 5 weist einen Doppelbindungsgehalt von 0,414 mol/kg und eine Funktionalität von 2,5 auf. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxethylacrylat weist eine Viskosität von 3,7 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Die Herstellung, Applikation und Härtung der strahlenhärtbaren Überzugsmasse 5 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

Es wird analog zu Beispiel 3 ein strahlenhärtbares Oligomer hergestellt mit dem einzigen Unterschied, daß statt 0,65 mol des Polyetherdiamins mit sekundären Aminogruppen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4150 (NOVAMIN® N 50) nun 0,65 mol eines handelsüblichen Polyoxypopylendiamins mit primären Aminogruppen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4000 (Aminäquivalentgewicht 2220 g, Handelsprodukt JEFFAMIN® D 4000 der Firma Texaco) eingesetzt wurden.

Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers 6 in

Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 6,6 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Die Herstellung, Applikation und Härtung der Überzugsmasse erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Oligomere in Molen

Beispiel	MG	E1	V1	E2	V2	E3	V3
eth. TMP	1000		0,35			0,35	0,35
PE-triamin 1°	3000				0,35		
PE-triamin 1°	5000			0,35			
PE-triamin 2°	5250	0,35					
Polyoxypropylen	600		0,65				
mod. PE	1860	1,30	0,65	1,30	1,30	0,65	0,65
PE-diamin 1°	4000						0,65
PE-diamin 2°	4150					0,65	
HEA	116	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
TONE M 100	344	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
IPDI	222	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70

In Tabelle 1 wurden folgende Abkürzungen verwandt:

eth. TMP: ethoxyliertes Trimethylolpropan

PE-triamin 1°: propoxyliertes Glycerin mit primären Aminogruppen

PE-triamin 2°: propoxyliertes Glycerin mit sekundären Aminogruppen

mod. PE: modifiziertes Polyetherdiol

PE-diamin 1°: Polyoxypropylendiamin mit primären Aminogruppen

PE-diamin 2°: Polyoxypropylendiamin mit sekundären Aminogruppen

HEA: 2-Hydroxyethylacrylat

TONE M 100: Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomer

IPDI: Isophorondiisocyanat.

Tabelle 2: Kennzahlen der Oligomere

	E1	V1	E 2	V2	E 3	V3
Molverhältnis a/b	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Molverhältnis c/a	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46
Molverhältnis OH/NH (aus a,b)	2,48	-	2,48	2,48	1,81	1,81
Äquivalentverh. NCO/(OH+NH) ¹⁾	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
DBG [mol C = C/kg]	0,42	0,745	0,422	0,498	0,414	0,422
Funkt. [mittl. C = C/Molekül]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Viskosität (40 % in POEA 23°C)	4,10	4,90	5,10	4,60	3,70	6,60
[dPas]						

¹⁾ Berechnet unter der Voraussetzung, daß $\text{NH}_2 = \text{NH}$ ist.

Tabelle 3: Prüfergebnisse der Beschichtungen (Überzugsmasse jeweils aus 66,8 Gew. -Teilen Urethanacrylat-Oligomer, 29,3 Teilen Phenoxymethylacrylat und 3,9 Teilen α, α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon)

	E1	V1	E2	V2	E3	V3
E-Modul (0,5 % Dehnung) [MPa]	0,99	3,04	1,22	1,43	0,74	1,04
E-Modul (2,5 % Dehnung) [MPa]	1,02	2,94	1,21	1,49	0,79	1,12
Reißdehnung [%]	58	27	51	38	58	55
Glasübergangstemp. Tg [°C]	-41	-19	-38	-31	-57	-51
Haftung 50 % rel. Feuchte [N]	0,80	0,40	0,40	0,40	0,37	0,60
95 % rel. Feuchte [N]	0,40	0,20	0,30	0,20	0,20	0,30

Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Wie der Vergleich der Beispiele 1 und 2 mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2 und der Vergleich des Beispiels 3 mit dem Vergleichsbeispiel 3 zeigt, wird bei Verwendung von aminogruppenhaltigen Kettenverlängerungsmitteln mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mehr als 4000 die Pufferwirkung der resultierenden Beschichtung deutlich verbessert. So weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen der Beispiele 1 und 2 gegenüber der analog aufgebauten, nur unter Verwendung eines aminogruppenhaltigen Kettenverlängerungsmittels mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von nur 3000 hergestellten Beschichtung des Vergleichsbeispiel 2 deutlich erniedrigte E-Modulwerte bei gleichzeitig erhöhter Reißdehnung sowie deutlich erniedrigte

Glasübergangstemperaturen auf, wobei der Einsatz von Kettenverlängerungsmitteln mit sekundären Aminogruppen (Beispiel 1) eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen im Vergleich zu Kettenverlängerungsmitteln mit primären Aminogruppen (Beispiel 2) bringt.

Auch der Vergleich des Beispiels 3 mit dem analogen Vergleichsbeispiel 3, bei dem statt des erfindungsgemäßen Amins mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4150 nun ein primäres Amin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4000 eingesetzt wurde, bestätigt die verbesserten mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungen.

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare Oligomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Endgruppen sowie mehreren Harnstoff- und ggf. Urethangruppen pro Molekül, die hergestellt worden sind aus
 - a) mindestens einer amino- und/oder hydroxyfunktionellen Verbindung mit einer Funktionalität zwischen 3 und 4,
 - b) mindestens einer Verbindung mit zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen pro Molekül,
 - c) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom pro Molekül und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 116 und 1000 und
 - d) mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat,
 wobei die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt worden sind, daß
 - 1.) das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1 liegt,
 - 2.) das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2 : 1 und 10 : 1 liegt und
 - 3.) das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den Amino- und ggf. Hydroxylgruppen der Summe der Komponenten a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt,
 dadurch gekennzeichnet daß,
 - 1.) als Komponente a mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung a_1 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000 und/oder mindestens eine amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung a_2 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000 eingesetzt worden ist,
 - 2.) als Komponente b mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung b_1 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000 und/oder mindestens eine amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung b_2 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 bis 4000 eingesetzt worden ist,
 - 3.) die Oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 101/kg aufweisen und
 - 4.) zur Herstellung der Oligomere mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung a_1 und/oder b_1 eingesetzt worden ist.
2. Strahlenhärtbare Oligomere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,3 bis 0,44 mol/kg aufweisen.
3. Strahlenhärtbare Oligomere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a_1 aminogruppenhaltige Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 6000 und/oder als Komponente b_1 aminogruppenhaltige Verbindungen von mehr als 4000 bis 6000 eingesetzt worden sind.
4. Strahlenhärtbare Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a_2 amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 750 bis 2000 und/oder als Komponente b_2 amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 2000 und/oder als Komponente c Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 116 und 400 eingesetzt worden sind.
5. Strahlenhärtbare Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a_1 und/oder b_1 Verbindungen mit sekundären Aminogruppen, bevorzugt als Komponente a_1 polyalkoxylierte Triole mit endständigen, sekundären Aminogruppen und/oder bevorzugt als Komponente b_1 polyalkoxylierte Dirole mit endständigen, sekundären Aminogruppen eingesetzt worden sind.
6. Strahlenhärtbare Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a_2 und/oder b_2 hydroxylgruppenhaltige Verbindungen eingesetzt worden sind.
7. Strahlenhärtbare Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der Komponenten a_2 und b_2 zu den Aminogruppen der Komponenten a_1 und b_1 zwischen 0 und 10, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 liegt.
8. Strahlenhärtbare Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a_1 und/oder a_2 Verbindungen mit einer Funktionalität von 3 eingesetzt worden sind.
9. Strahlenhärtbare Oligomere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt worden sind, daß
 1. das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 und 0,8 liegt und/oder
 2. das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2,5 und 10 liegt.
10. Strahlenhärtbare Überzugsmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein strahlenhärtes Oligomer nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.
11. Strahlenhärtbare Überzugsmasse nach Anspruch 10, insbesondere für die Pufferbeschichtung von optischen Glasfasern, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - A) 10 bis 78 Gew.-% mindestens eines strahlenhärtes Oligomers nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
 - B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Oligomers,

C) 20 bis 50 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten monomeren und/oder oligomeren Verbindung,

D) 2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Photoinitiators und

E) 0 bis 4 Gew.-% üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe

enthält, wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse bezogen sind.

12. Strahlenhärtbare Überzugsmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie

A) mindestens 15 Gew.-% mindestens eines strahlenhärtbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

B) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Oligomers,

C) 22 bis 35 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten monomeren und/oder oligomeren Verbindung,

D) 3 bis 5 Gew.-% mindestens eines Photoinitiators und

E) 0,5 bis 2,0 Gew.-% üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe

enthält, wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse bezogen sind.

13. Verfahren zum Beschichten einer Glasoberfläche, insbesondere einer Glasfaser, bei dem

1) eine strahlenhärtbare Grundierung aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird und

2) ein strahlenhärtbarer Decklack aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß als Grundierung und/oder Decklack eine strahlenhärtbare Überzugsmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12 eingesetzt wird.

14. Optische Glasfaser, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer strahlenhärtbaren Überzugsmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12 beschichtet ist.